

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-117350

(43)Date of publication of application : 09.05.1995

(51)Int.Cl.

B41M 5/26
B41M 5/36
G06K 19/06
// B41J 29/36

(21)Application number : 05-285854

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 20.10.1993

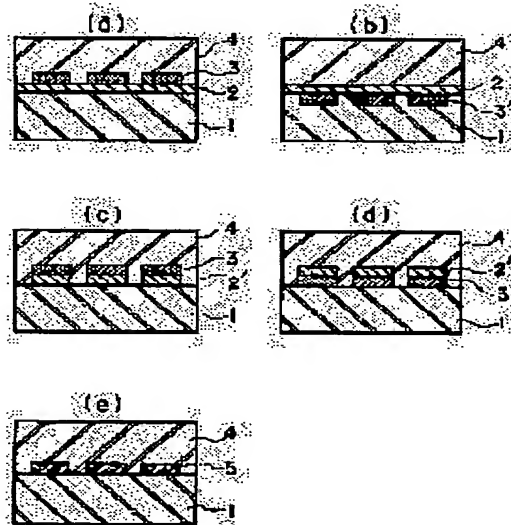
(72)Inventor : HOTTA YOSHIHIKO
SUZUKI AKIRA
KOBU MAKOTO
KITAMURA KOJI

(54) REVERSIBLE THERMAL RECORDING MEDIUM AND IMAGE RECORDING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To repeatedly form a sharp image with a high contrast.

CONSTITUTION: A reversible thermal recording medium is obtained by laminating a heating layer 2 or 2', a thermal diffusion layer 3 and a reversible thermal layer 4 reversibly changed in transparency or hue by heat on a support 1 and at least one of the heating layer 2 or 2' and the thermal diffusion layer 3 is divided into recording pixel units. Herein, the heating layer and the thermal diffusion layer may be formed as one transformed layer (heating/thermal diffusion layer 5). An image is formed on the recording medium by irradiating the heating layer 2 or 2' with laser beam.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3295746

[Date of registration]

12.04.2002

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3295746号

(P3295746)

(45)発行日 平成14年 6月24日(2002. 6. 24)

(24)登録日 平成14年 4月12日(2002. 4. 12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I
B 4 1 M 5/36		B 4 1 J 29/36
	5/26	B 4 1 M 5/26
G 0 6 K 19/06		1 0 2
// B 4 1 J 29/36		5/18
		1 0 1 A
		G 0 6 K 19/00
		C

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平5-285854

(22)出願日 平成 5 年10月20日(1993. 10. 20)

(65)公開番号 特開平7-117350

(43)公開日 平成 7 年 5 月 9 日(1995. 5. 9)

審査請求日 平成12年 6 月28日(2000. 6. 28)

(73)特許権者 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

(72)発明者 堀田 吉彦

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株
式会社リコー内

(72)発明者 鈴木 明

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株
式会社リコー内

(72)発明者 小夫 真

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株
式会社リコー内

(74)代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明 (外 1 名)

審査官 伊藤 裕美

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 可逆性感熱記録媒体及びそれを用いた画像記録方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に照射された光を吸収し発熱する層(以下、発熱層という)、熱拡散層及び熱により透明度若しくは色調が可逆的に変化する可逆感熱層を積層したものであって、前記発熱層と熱拡散層の内の少なくとも熱拡散層が記録画素単位に分割され、かつ該記録画素単位のサイズが照射された光径より大きいことを特徴とする可逆性感熱記録媒体。

【請求項 2】 前記の発熱層と熱拡散層の少なくとも一方が光反射機能を有していることを特徴とする請求項 1 記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項 3】 支持体に前記照射された光を吸収し発熱する発熱兼熱拡散層及び熱により透明度若しくは色調が可逆的に変化する可逆感熱層を積層したものであって、該発熱兼熱拡散層が記録画素単位に分割され、かつ該記

録画素単位のサイズが照射された光径より大きいことを特徴とする可逆性感熱記録材料。

【請求項 4】 前記発熱兼熱拡散層が光反射機能を有していることを特徴とする請求項 3 記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の可逆性感熱記録媒体の発熱層または発熱兼熱拡散層にスポット光を照射して発熱させ、その熱により可逆感熱層に画像の形成及び/又は消去を行なうことを特徴とする画像記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、温度による可逆的な透明度変化又は色調変化をもたらす可逆性感熱記録媒体、及び、その可逆性感熱記録媒体を長期にわたってかつ繰

り返し使用しても鮮明な記録が得られるようにした画像記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、一時的な画像形成が行なえ、不要となった時にはその画像の消去ができるようにした可逆性感熱記録媒体が注目されている。その代表的なものとしては、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体のごとき樹脂母材中に高級脂肪酸のような有機低分子物質を分散した可逆性感熱記録媒体が知られている（特開昭54-119377号、特開昭55-154198号などの公報）。

【0003】ところが、かかる従来の可逆性感熱記録媒体（以降単に「記録媒体」ということがある）は、加熱による画像の形成と消去を繰り返すと、特にサーマルヘッドを用いた場合表面が加熱されながらこすられるため、表面にキズが発生し、それがひどくなると均一な画像が形成できないという不都合がみられていた。本発明者らは、そうした記録媒体の表面に保護層を設け、サーマルヘッドを用いた際、表面の傷を低減させることを提案した（特開昭63-221087号、特開昭63-317385号、特開平2-566号などの公報）。だが、従来の記録媒体表面に保護層を設けただけでは記録・消去の繰返し回数の多いときは十分であるとは言えないものであった。

【0004】また、前述の樹脂母材中に有機低分子物質を分散したタイプの記録媒体ではサーマルヘッド等のように熱と圧力を同時に加える加熱方式を用いると記録回数が増えるにつれ有機低分子物質粒子が凝集し、コントラスト（白濁度）が低下してしまうという欠点があった。もっとも、このような記録媒体の劣化を補う手段として、非接触で可逆感熱層を加熱する方法が知られている。これは可逆感熱層が軟化しても圧力がかからないため、記録媒体の劣化を低減することができるものである。例えば特開昭57-82088号公報には可逆感熱層中若しくは可逆感熱層に近接した層中にカーボンブラックを含有させ、レーザ光により記録する方法が開示されている。この提案された方法によれば、非接触での記録は可能となるものの、カーボンブラックを可逆感熱層中に含有させた場合には層全体が灰色となりコントラストの低下が著しく、また、可逆感熱層に近接した層にカーボンブラックを含有させた場合には、コントラストの低下は大きくならないもののカーボンブラックを含有させた層の熱伝導が大きく、カーボンブラックを含有させた層間に熱が逃げるため、可逆感熱層の温度が上がりにくく、画像を記録する感度が低くなるという欠点を有し、さらに平面方向への熱伝達により画像がにじみ、画像鮮明性が劣るという欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記のような欠点を解消し、繰返し耐久性を向上させること

ができ、しかも、高コントラスト、高感度、かつ鮮明な画像が形成できる可逆性感熱記録媒体及びそれを用いる画像記録方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の第1は可逆性感熱記録媒体であって、支持体上に発熱層、熱拡散層及び熱により透明度若しくは色調が可逆的に変化する可逆感熱層を積層してなり、該発熱層と該熱拡散層の少なくとも一方が記録画素単位に分割されていることを特徴とする。この可逆性感熱記録媒体においては、発熱層と熱拡散層のすくなくとも一方が光反射機能を有していることが望ましい。

【0007】本発明の第2は同じ可逆性感熱記録媒体であるが、支持体上に発熱兼熱拡散層及び熱により透明度若しくは色調が可逆的に変化する可逆感熱層を積層してなり、該発熱兼熱拡散層が記録画素単位に分割されていることを特徴とする。この可逆性感熱記録材料においても、発熱兼熱拡散層が光反射機能を有していることが望ましい。

【0008】本発明の第3は前記の第1又は第2の可逆性感熱記録媒体を用いた画像記録方法であって、可逆性感熱記録媒体の発熱層若しくは発熱兼熱拡散層に光照射して発熱させ、その熱により可逆感熱層に画像の形成及び又は消去を行なうことを特徴とする。

【0009】以下に本発明をさらに詳細に説明する。図1は、本発明の可逆性感熱記録媒体の5例の概略図である。そのうち(a)(b)(c)及び(d)は前記第1の本発明に係るもの、(e)は前記第2の本発明に係るものである。図1(a)は、支持体1上の全面に発熱層2を設け、その上に記録画素単位に分割された熱拡散層3を設け、さらにその上に可逆感熱層4を設けたものである。図1(b)は、支持体1上に記録画素単位に分割された熱拡散層3を設け、その上の全面に発熱層2を設け、さらにその上に可逆感熱層4を設けたものである。図1(c)は、支持体1上に記録画素単位に分割された発熱層2'を設け、その上に同様に記録画素単位に分割した熱拡散層3'を設け、さらにその上に可逆感熱層4を設けたものである。図1(d)は、図1(c)のともに記録画素単位に分割された発熱層2'と熱拡散層3とを逆の位置に設けたものである。図1(e)は、支持体1上に記録画素単位に分割された発熱兼熱拡散層5を設け、その上に可逆感熱層4を設けたものである。

【0010】図2は熱拡散層3を記録画素単位に分割して形成したときの作用を説明するための図である。図2(a)は、図1(a)に示した構成の可逆性感熱記録媒体を用い、レーザ光源24からレーザ光25を照射し、対物レンズ26で発熱層2に集光した場合を示している。集光した光は発熱層2を加熱させその熱が記録画素単位に分割形成された熱拡散層3に伝達し、熱拡散層3から可逆感熱層4へ広がり、可逆感熱層4を加熱し、画

像を形成する。10はこの場合の可逆感熱部の加熱変色部を表している。なお、こうした現象は図1(b)の構成の可逆性感熱記録媒体にも同様に現われるものである。

【0011】これに対し、図2(b)に示した例では、熱拡散層3が全面にあるため、発熱層2で発熱した熱は熱拡散層3中を伝達し、熱が平面方向に広がり可逆感熱層4の温度があまり上がらず、加熱変色部11も可逆感熱層4の厚み方向の一部にしか形成されないこととなり画像コントラストが低いものになってしまう。

【0012】こうした傾向は、発熱兼熱拡散層5と記録画素単位で分割形成した可逆性感熱記録媒体(図1

(e))や、発熱層2'と熱拡散層3との両層がともに記録画像単位で分割形成されている可逆性感熱記録媒体(図1(c)及び(d))においても同様に表われる。

【0013】図3は図2を平面的に見た図である。図3(a)は図1(a)の構成の可逆性感熱記録媒体を用い、図2(a)に示したようにレーザ光25を照射した場合の例を示している。図3(a)に示した例では熱拡散層3が記録画素単位に分割されているため記録画素単位の一部にレーザ光25を照射した場合、熱拡散層3の範囲内のみ加熱される。また一画素内で一ヶ所のみレーザ光を照射するだけでなく、図3(a)の下部に示すように数ヶ所照射してもよい。図中、12はレーザ光照射スポット、13は加熱部分を表わしている。

【0014】図3(b)は、図2(b)のように熱拡散層3と発熱層2とが全面にある場合の例を示している。その一部にレーザ光を照射した場合広い範囲に加熱部分13'が広がり、温度もあまり上がらず画像もうすいものとなる。この構成の場合でもレーザ光のパワーを強くし、時間をより短くすれば狭い範囲を加熱することはできるが、発熱層2の中心部に近い部分は必要以上の高温となりその部分の劣化が大きいという欠点がある。さらに、この方式で図3(a)での記録画素と同じ面積を発熱させ画像形成させようとする、図3(c)に示したように、何ヶ所もレーザ光を照射する必要があるその位置の制御も高精細に行なわなければならないという欠点がある。

【0015】本発明の可逆性感熱記録媒体においては、支持体1と発熱層2との間及び/又は熱拡散層3と可逆性感熱層4との間に、接着性を改善する目的で接着層6及び/又は6'を設けることも可能である(図4

(a))。図1(e)に示したような可逆性感熱記録媒体においては、支持体1又は可逆感熱層4と発熱兼熱拡散層5との間に接着層を設けることも可能である。その他、熱拡散層3と発熱層2との間に接着性等を改善するために接着層6''を設けることも可能である(図4(b))。

【0016】また、図1(c)及び(d)に示した例では、熱拡散層3'と発熱層2'が全く同じ大きさである

ように図示しているが、どちらか一方が大きいても良いし、また、少なくとも一部が重なっていれば互い位置がズレていてもかまわない。さらに発熱層2の熱を有効に利用するために支持体1と発熱層2又は熱拡散層3'との間(或いは発熱兼熱拡散層)との間に断熱層7を設けることも可能である(図4(c))。また、可逆感熱層4を保護するために保護層8を設けてもよい(図4(d))。

【0017】なお、図4では図1(a)に示した可逆性感熱記録媒体のみで接着層、断熱層、保護層の説明を行なっていないが、図1(b)、(c)及び(d)に示した記録媒体でも同様な構成とすることは可能であり、さらに図4(a)、(b)、(c)及び(d)を適宜組合せて用いることも可能である。

【0018】画素の形は、正方形、長方形、円形が好ましく、正方形、長方形の一边の長さ及び縁の直径は10 μ m~1mmが好ましく、30 μ m~300 μ mが更に好ましい。全面積に対する画素の面積の割合は50%~98%が好ましく、70%~95%が更に好ましい。

【0019】各層の材質の熱伝導率の関係は

$$C_3 \geq C_2, C_4, C_1$$

$$C_5 \geq C_4, C_1$$

であることが好ましく、

$$C_3 \geq C_2 \geq C_4, C_1 \text{ が更に好ましく}$$

$$C_3 > C_2 > C_4, C_1 \text{ が最も好ましい。}$$

ただし、 C_1 : 支持体の熱伝導率

C_2 : 発熱層の熱伝導率

C_3 : 熱拡散層の熱伝導率

C_4 : 可逆感熱層の熱伝導率

30 C_5 : 発熱兼熱拡散層の熱伝導率である。

また、断熱層は他のすべての層より熱伝導率が低いことが好ましい。

【0020】熱拡散層3及び発熱層2を有する記録媒体の場合、通常発熱層2側からレーザ光等を照射するため、発熱層2側の支持体1若しくは可逆感熱層4はその光に対しある程度以上の透明性を有することが必要である。透過率としては50%以上が好ましく70%以上がさらに好ましい。

【0021】発熱層2又は2'は光を吸収し発熱する役割をもつものであり、その主な材料としては無機系材料と有機系材料とに大別できる。無機系材料としてはカーボンブラックやGe、Bi、In、Te、Se、Cr等の金属又は半金属及びそれを含む合金が挙げられ、これらは真空蒸着や粒子状の材料を樹脂等で接着して層とに形成される。有機系材料としては吸収すべき光波長により各種の染料を適宜用いることができるが、光源として半導体レーザを用いる場合には700~900nm付近に吸収を持つ近赤外吸収色素が用いられる。具体的には、シアニン色素、キノン系色素、インドナフトールのキノリン誘導体、フェニレンジアミン系ニッケル錯体、

フタロシアニン系色素等が挙げられる。発熱層2又は2'の厚さは100Å~3μm程度が好ましく、500Å~2μmが更に好ましい。

【0022】熱拡散層3はその上層及び下層より熱伝導率が大きいことが好ましく、Al、Sn、Zn、Ag、Au、Cu等の金属が好適に用いられ、これらは真空蒸着での成膜またはこれらの材料を粒子とし分散して樹脂等で接着して層として形成される。熱拡散層3の厚さは100Å~μm程度が好ましく500Å~0.5μmが更に好ましい。

【0023】発熱兼熱拡散層5は光を吸収し発熱する機能と発熱した熱を拡散する機能を有しカーボンブラックやGe、Bi、In、Te、Se、Cr等の金属又は半金属及びそれらを含む合金が好適に用いられる。これらは真空蒸着法での成膜またはこれらの材料を粒子とし分散して樹脂等に接着して層として形成される。発熱兼熱拡散層5の厚さは100Å~3μm程度が好ましく、500Å~2μmが更に好ましい。

【0024】本発明における熱可逆性感熱記録媒体における熱拡散層3や発熱層2、2'や発熱兼熱拡散層5が光を正反射するものにすれば、可逆感熱層4が透明と白濁に可逆的に変化する材料の場合、白濁の度合いが向上し、コントラストが良好になるという利点がある。

【0025】支持体にはガラス、プラスチックシート等が用いられ、プラスチックシートとしてはPET、ポリカーボネート等が用いられる。

【0026】その他、接着層6、6'、6''は、その両側の層との接着性が良好なものならばなんでも良いが、特に樹脂を主体にした層が望ましい。断熱層7は、中に空気等の気体を有する層が望ましく、例えば中空となったフィラーと樹脂により構成される。また同じ記録媒体中に磁気記憶部やIC、光メモリ等の情報記憶部を有しても良い。

【0027】本発明における可逆感熱層に用いられる「(温度に依存して透明度又は色調が可逆的に変化する)可逆性感熱記録体」とは、温度変化によって目に見える変化を可逆的に起こす材料である。目に見える変化は色の状態の変化と形状の変化に分けられるが、本発明では主に色の状態の変化を起こす材料を使用する。色の状態の変化には、透過率、反射率、吸収波長、散乱度などの変化があり、実際の可逆性感熱記録材料はこれらの変化の組合せで表示を行なっている。より具体的には、熱により透明度や色調が可逆的に変化するものならばなんでも良いが、例えばポリマーを2種以上混合して、その相溶状態の違いで透明、白濁に変化するもの(特開昭61-258853号公報)、液晶高分子の相変化を利用したもの(特開昭62-66990号公報)、常温より高い第一の特定温度で第一の色の状態となり、第一の特定温度よりも高い第二の特定温度で加熱し、その後冷却することにより第二の色の状態となるもの、等が挙げ

られる。特に第一の特定温度と第二の特定温度で色の状態が変化するものが好適に用いられる。これらの例としては、第一の特定温度で透明状態となり、第二の特定温度で白濁状態となるもの(特開昭55-154198号公報)、第二の特定温度で発色し、第一の特定温度で消色するもの(特願平2-414438号明細書に記載)、第一の特定温度で白濁状態となり、第二の特定温度で透明状態となるもの(特開平3-169590号公報)、第一の特定温度で黒、赤、青等に発色し、第二の特定温度で消色するもの(特開平2-188293号、特開平2-188294号特許公報)等が挙げられる。この中でも特に下記の二つの材料が代表として挙げられる。

①透明状態と白濁状態が可逆的に変化する材料

②染料等の色が化学的に変化する材料

【0028】①としては、従来の技術でも及びこれまでも繰返し述べてきたように、ポリエステル等の樹脂母材中に高級アルコール、高級脂肪酸等の有機低分子物質を分散した可逆感熱層が代表例として挙げられる。また、②としては、ロイコ系感熱記録材料の可逆性を増強したものが代表例として挙げられる。

【0029】前記①の透明度に変化を生じせしめるタイプの可逆感熱層は、樹脂母材及びこの樹脂母材中に分散された有機低分子物質を主成分としたものである。ここでの可逆性感熱記録材料は、後述するように、透明になる温度の範囲がある。本発明の熱可逆記録媒体は、前記のごとき透明度変化(透明状態、白濁不透明状態)を利用しており、この透明状態と白濁不透明状態との違いは次のように推測される。すなわち、(I)透明の場合には樹脂母材中に分散された有機低分子物質の粒子は有機低分子物質と樹脂母材は隙間なく密着しており、また粒子内部にも空隙はなく、片側から入射した光は散乱されること無く反対側に透過するため透明に見えること、また、(II)白濁の場合には有機低分子物質の粒子は有機低分子物質の微細な結晶で構成されており、結晶の界面若しくは粒子と樹脂母材の界面に隙間ができて片側から入射した光は空隙と結晶、空隙と樹脂の界面で屈折し、散乱されるため白く見えること、等に由来している。

【0030】図5(熱による透明度の変化を表わしている)において、樹脂母材とこの樹脂母材中に分散された有機低分子物質とを主成分とする可逆感熱層は、例えばT₀以下の常温では白濁不透明状態にある。これを加熱していくと温度T₁から徐々に透明になり、始め温度T₂~T₃に加熱すると透明となり、この状態で再びT₀以下の常温に戻しても透明のままである。これは温度T₁付近から樹脂が軟化し始め、軟化が進むにつれ、樹脂が収縮し樹脂と有機低分子物質粒子との界面若しくは粒子内の空隙を減少させるため、徐々に透明度が上がり、温度T₂~T₃では有機低分子物質が半溶融状態となり、残った空隙を溶融した有機低分子物質が埋めることにより透明

となり、種結晶が残ったまま冷却される比較的高温で結晶化し、その際樹脂がまだ軟化状態のため、結晶化にともなう粒子の体積変化に樹脂が追従し、空隙が出来ず透明状態が維持されるためと考えられる。更に T_4 以上の温度に加熱すると、最大透明度と最大不透明度との中間の半透明状態になる。次に、この温度を下げて行くと、再び透明状態をとることなく最初の白濁不透明状態に戻る。これは温度 T_4 以上で有機低分子物質が完全に溶解した後、過冷却状態となり T_0 より少し高い温度で結晶化し、その際、樹脂が結晶化にともなう体積変化に追従できず、空隙が発生するためであると思われる。ただし図5に示した温度-透明度変化曲線は代表的な例を示しただけであり、材料をかえることにより各状態の透明度等にその材料に応じて変化が生じることがある。

【0031】従って、熱を選択的に与えることにより可逆感熱層を選択的に加熱し、透明地に白濁画像、白濁地に透明画像を形成することができ、その変化は何回も繰り返すことが可能である。そして、このような可逆感熱層の背面に着色シートを配置すれば、白地に着色シートの色の画像または着色シートの色の地に白色の画像を形成することができる。また、OHP(オーバーヘッドプロジェクター)などで投影すれば、白濁部は暗部になり、透明部は光が透過しスクリーン上では明部となる。更に、この可逆性感熱記録材料の画像を反射画像として用いる場合には、可逆感熱層の背面に光を反射する層を設けると可逆感熱層の厚みを薄くしてもコントラストを上げることができる。具体的にはAl、Ni、Sn等を蒸着することが挙げられる。

【0032】本発明のこのタイプに係る可逆性感熱記録材料を作るには一般に(1)樹脂母材及び有機低分子物質の2成分を溶解した溶液、又は(2)樹脂母材の溶液(溶剤としては有機低分子物質のうちの少なくとも1種を溶解しないものを用いる)に有機低分子物質を微粒子状に分散した分散液を例えば支持体上に塗布乾燥して可逆感熱層を形成せしめればよい。

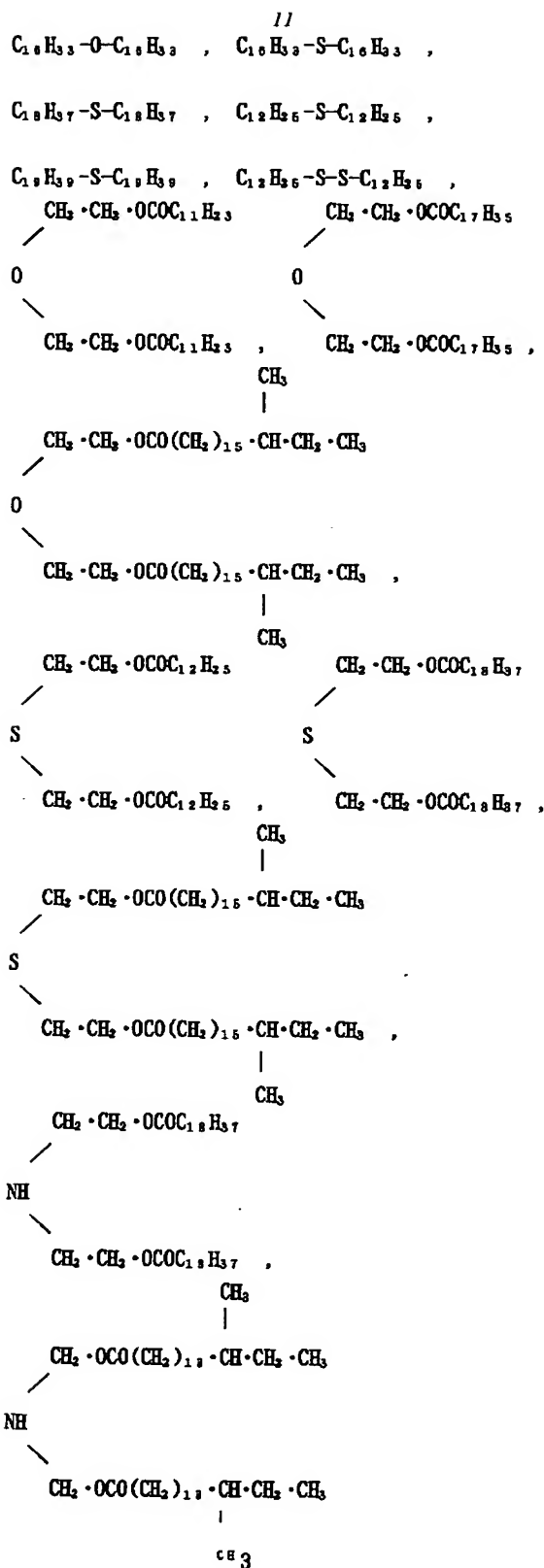
【0033】可逆感熱層又は感熱記録媒体作成用溶剤としては、樹脂母材及び有機低分子物質の種類によって種々選択できるが、例えばテトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、クロロホルム、四塩化炭素、エタノール、トルエン、ベンゼン等が挙げられる。なお、分散液を使用した場合はもちろんであるが、溶液を使用した場合も得られる可逆感熱層中では有機低分子物質は微粒子として析出し、分散状態で存在する。

【0034】可逆感熱層に使用される樹脂母材は有機低分子物質を均一に分散保持した層を形成すると共に、最大透明時の透明度に影響を与える材料である。このため樹脂母材は透明性が良く、機械的に安定で、且つ成膜性の良い樹脂が好ましい。このような樹脂としては、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビ

ニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-アクリレート共重合体等の塩化ビニル系共重合体;ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体等の塩化ビニリデン系共重合体;ポリエステル;ポリアミド;ポリアクリレート又はポリメタクリレート或いはアクリレート-メタクリレート共重合体;シリコン樹脂等が挙げられる。これらは単独で或いは2種以上混合して使用される。

【0035】一方、有機低分子物質としては記録層中で熱により多結晶から単結晶に変化するものであればよく、一般に融点 $30\sim 200^{\circ}\text{C}$ 好ましくは $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度のものが使用される。このような有機低分子物質としてはアルコール;アルカンジオール;ハロゲンアルコールまたはハロゲンアルカンジオール;アルキルアミン;アルカン;アルケン;アルキン;ハロゲンアルカン;ハロゲンアルケン;ハロゲンアルキン;シクロアルカン;シクロアルケン;シクロアルキン;飽和または不飽和モノまたはジカルボン酸又はこれらのエステル、アミド又はアンモニウム塩;飽和または不飽和ハロゲン脂肪酸またはこれらのエステル、アミド又はアンモニウム塩;アリールカルボン酸またはこれらのエステル、アミド又はアンモニウム塩;ハロゲンアリールカルボン酸またはこれらのエステル、アミド又はアンモニウム塩;チオアルコール;チオカルボン酸又はこれらのエステル、アミンまたはアンモニウム塩;チオアルコールのカルボン酸エステル等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上混合して使用される。これらの化合物の炭素数は $10\sim 60$ 、好ましくは $10\sim 38$ 、特に $10\sim 30$ が好ましい。エステル中のアルコール基部分は飽和していても飽和していなくてもよく、またハロゲン置換されていてもよい。いずれにしても有機低分子物質は分子中に酸素、窒素、硫黄及びハロゲンの少くとも1種、例えば-OH、-COOH、-CONH-、-COOR、-NH-、-NH₂、-S-、-S-S-、-O-、ハロゲン等を含む化合物であることが好ましい。

【0036】更に具体的には、これら化合物としてはラウリン酸、ドデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ノナデカン酸、アラギン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸;ステアリン酸メチル、ステアリン酸テトラデシル、ステアリン酸オクタデシル、ラウリン酸オクタデシル、パルミチン酸テトラデシル、ベヘン酸ドデシル等の高級脂肪酸のエステル;



等のエーテル又はチオエーテル等がある。中でも本発明では高級脂肪酸、特にパルミチン酸、ステアリン酸、ベ

10

20

30

40

50

へん酸、リグノセリン酸等の炭素数16以上の高級脂肪酸が好ましく、炭素数16~24の高級脂肪酸が更に好ましい。

【0037】透明化できる温度の巾を広げるには、この明細書において記載した有機低分子物質を適宜組合せるか、または、そうした有機低分子物質と融点の異なる他の材料とを組合せればよい。これらは例えば特開昭63-9378号、特開昭63-130380号などの公報や、特願昭63-14754号、特願平1-140109号などの明細書に開示されているが、これらに限定されるものではない。なお、可逆感熱層中の有機低分子物質と樹脂母材との割合は、重量比で2:1~1:16程度が好ましく、1:2~1:8が更に好ましい。樹脂母材の比率がこれ以下になると、有機低分子物質を樹脂母材中に保持した膜を形成することが困難となり、またこれ以上になると、有機低分子物質の量が少ないため、不透明化が困難になる。

【0038】可逆感熱層には以上の成分の他に、透明画像の形成を容易にするために、界面活性剤、高沸点溶剤等の添加物を添加することができる。これらの添加物の具体例は次の通りである。

高沸点溶剤の例；リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、オレイン酸ブチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジオクチルデシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ブチルベンジル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-n-ヘキシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチラート、アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチル、ブチルフタリルブチルグリコレート、アセチルクエン酸トリブチル。

【0039】界面活性剤、その他の添加物の例；多価アルコール高級脂肪酸エステル；多価アルコール高級アルキルエーテル；多価アルコール高級脂肪酸エステル、高級アルコール、高級アルキルフェノール、高級脂肪酸高級アルキルアミン、高級脂肪酸アミド、油脂又はポリプロピレングリコールの低級オレフィンオキサライド付加物；アセチレングリコール；高級アルキルベンゼンスルホン酸のNa、Ca、Ba又はMg塩；高級脂肪酸、芳香族カルボン酸、高級脂肪酸スルホン酸、芳香族スルホン酸、硫酸モノエステル又はリン酸モノ-又はジ-エステルのCa、Ba又はMg塩；低度硫酸化油；ポリ長鎖アルキルアクリレート；アクリル系オルゴマー；ポリ長鎖アルキルメタクリレート；長鎖アルキルメタクリレート-アミン含有モノマー共重合体；スチレン-無水マレイン酸共重合体；オレフィン-無水マレイン酸共重合体。また、可逆感熱

相を熱、UV、EB等で架橋させてもよく、それにより繰り返し耐久性を向上させることが可能と成る。中でも、EBによる架橋が好ましい。

【0040】また前記のとおり、可逆感熱層4上には可逆感熱層を保護するために保護層8を設けることができる。保護層(厚さ0.1~5 μ m)の材料としては、シリコン系ゴム、シリコン樹脂(特開昭63-221087号公報に記載)、ポリシロキサングラフトポリマー(特願昭62-152550号明細書に記載)や紫外線硬化樹脂又は電子線硬化樹脂(特願昭63-310600号明細書に記載)等が挙げられる。いずれの場合も、塗布時に溶剤を用いるが、その溶剤は、感熱層の樹脂ならびに有機低分子物質を溶解しにくいほうが望ましい。可逆感熱層の樹脂及び有機低分子物質を溶解しにくい溶剤としてはn-ヘキサン、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられ、特にアルコール系の溶剤がコスト面から望ましい。

【0041】更にまた、保護層形成液の溶剤やモノマー成分等から可逆感熱層を保護するために、保護層と可逆感熱層との間に中間層を設けることができる。中間層の材料としては感熱層中の樹脂母材として挙げたものの他に下記のような熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂が使用可能である。即ち、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、飽和ポリエステル、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド等が挙げられる。中間層の厚さは0.1~2 μ mくらいが好ましい。

【0042】続いて、前記②の可逆感熱層が電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物との間の発色反応を利用した可逆的熱発色性組成物により形成されるものについて述べることにする。電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物との間の発色反応を利用した熱発色性組成物は、該電子供与性呈色性化合物と該電子受容性化合物を加熱熔融混合させたときに非晶質の発色体を生成し、一方、該非晶質の発色体を該熔融温度より低い温度で加熱したときに該電子受容性化合物が結晶化を起して該発色体が消色することの現象を利用したものである。

【0043】熱発色性組成物は、加熱により瞬時に発色し、その発色状態は常温においても安定的に存在し、一方、発色状態にある組成物は、これを発色温度以下の加熱により瞬時に消色し、その消去状態は常温においても安定的に存在するもので、このような可逆的な特異な発消色挙動は従来には見られない新規な驚くべき現象である。

【0044】この組成物を感熱記録媒体として用いた場合の発色と消色、即ち画像形成と画像消去の原理を図6に示したグラフによって説明する。グラフの縦軸は発色濃度を表わし、横軸は温度を表わしており、実線は加熱による画像形成過程を、破線は加熱による画像消去過程

を示したものである。Aは完全消去状態における濃度であり、Bは T_6 以上の温度に加熱した時の完全発色状態における濃度であり、Cは完全発色状態の T_5 以下の温度における濃度であり、Dは $T_5 \sim T_6$ 間の温度で加熱消去した時の濃度を示している。

【0045】本発明に係るこの組成物は、 T_5 以下の温度においては無色の状態(A)にある。記録(画像形成)を行なうにはサーマルヘッド等により T_6 以上の温度に加熱することにより発色(B)して記録画像を形成する。この記録画像は実線51に従って T_5 以下の温度に戻しても、そのままの状態(C)を保持しており記録のメモリー性は失われない。

【0046】次に記録画像の消去を行なうには、形成された記録画像を発色温度よりも低い $T_5 \sim T_6$ 間の温度に加熱することによって無色の状態(D)になる。この状態は T_5 以下の温度に戻しても、そのままの無色の状態(A)を保持している。即ち、記録画像の形成過程は実線ABCの経路によりCに至り記録が保持される。次に記録画像の消去過程は破線CDAの経路によりAに至り消去状態が保持される。この記録画像の形成と消去の挙動特性は可逆性を有し何回も繰り返し行なうことができる。

【0047】可逆的熱発色性組成物は、発色剤と顕色剤を必須成分としている。そして、発色剤と顕色剤の加熱熔融により発色状態を形成し、一方、発色温度よりも低い温度の加熱により発色状態は消去され、発色状態及び消色状態が常温で安定的に存在するものである。組成物におけるこのような発色と消色の機構は、先に触れたように、発色剤と顕色剤を発色温度で加熱熔融混合した時に、組成物が非晶質化を起こして発色状態を形成し、一方、発色温度よりも低い温度で加熱した時に、発色した組成物の顕色剤が結晶化を起こして発色の消去状態を形成する特性に基づくものである。ただし、この場合においても感熱層は T_6 以上の温度に加熱してから消色する過程がとられることによって、発色剤及び顕色剤の粒子が元に戻り、新たな発色状態を形成するのに有利である。

【0048】通常の発色剤と顕色剤、例えば、従来の感熱記録紙に広く用いられている色素前駆体であるラクトン環を有するロイコ系化合物と顕色作用を示すフェノール性化合物からなる組成物は、これを加熱によって熔融混合させると、ロイコ化合物のラクトン環の開環に基づく発色状態となる。この発色状態は両者が相溶した非晶質状態を呈している。この発色した非晶質状態は常温で安定的に存在するが、再び加熱を行っても結晶化は起こらず、フェノール性化合物のロイコ化合物からの分離がないためにラクトン環の開環がなく消色はしない。

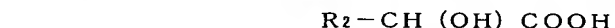
【0049】これに対して、本発明に係る発色剤と顕色剤の組成物も加熱によって熔融混合させた時に、発色状態となり、従来の場合と同様に非晶質状態を呈し、常温

で安定的に存在する。しかし、本発明の場合は、この発色した非晶質状態の組成物は、発色温度以下、即ち熔融状態に至らない温度で加熱すると、顕色剤の結晶化が起こり、発色剤との相溶状態による結合が保持できなくなり、顕色剤が発色剤から分離する。そして、この顕色剤の結晶化による発色剤からの分離により、顕色剤は発色剤から電子を受容することができず、発色剤は消色するものと考えられる。

【0050】熱発色性組成物に見られる前記の特異な発消色挙動は、発色剤と顕色剤との加熱熔融による相互溶解性、発色状態での両者の作用の強さ、顕色剤の発色剤に対する溶解能、顕色剤の結晶性等が関係しているが、原理的には、加熱熔融による非晶質化を起こし、一方、発色温度よりも低い温度の加熱により結晶化を起こす発色剤／顕色剤系であれば、本発明における組成物成分として利用し得るものである。さらに、この様な特性を有*



(但し、 R_1 は炭素数8～30の直鎖状又は分枝状アルキル基又はアルケニル基を表わす) この有機リン酸化合物の具体例としては、例えば、以下のものが挙げられ



(但し、 R_2 は炭素数6～28の直鎖状又は分枝状アルキル基又はアルケニル基を表わす) この α -一位炭素に水酸基を有する有機酸の具体例としては、例えば、以下のものが挙げられる。 α -ヒドロキシオクタノイック酸、 α -ヒドロキシデカノイック酸、 α -ヒドロキシテトラデカノイック酸、 α -ヒドロキシヘキサデカノイック酸、 α -ヒドロキシオクタデカノイック酸、 α -ヒドロキシペンタデカノイック酸、 α -ヒドロキシエイコサノイック酸、 α -ヒドロキシドコサノイック酸等。

【0053】ここで用いられる発色剤は、電子受容性を示す化合物であり、それ自体無色あるいは淡色の染料前駆体であり、特に限定されず、従来公知のもの例えば、トリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、スピロピラン系化合物、インドリノフタリド系化合物等があり、具体例として以下のようなものが挙げられる。3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロロフタリド、3, 3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)フタリド、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジメチルアミノ-5, 7-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7

*するものは、熱分析において熔融による吸熱変化及び結晶化による発熱変化を示すことから、本発明に適用し得る発色剤／顕色剤系は、熱分析により容易に確認することができる。また、本発明に係る可逆的熱発色性組成物系には、第三物質が存在してもかまわず、例えば、高分子物質が存在してもその可逆的な消発色挙動が保持されることが確認された。本発明の熱発色性組成物において、その消色は顕色剤の結晶化による発色剤からの分離に起因することから、消色効果のすぐれたものを得るには、顕色剤の選択は重要である。

【0051】次に、本発明で好ましく用いられる顕色剤を例示すると以下の通りであるが、前記のように、本発明に適用できる顕色剤は熱分析により容易に知見し得るので、それらのものに限定されるものでない。

(1) 下記一般式(1)で示される有機リン酸化合物

(1)

※酸、ヘキサデシルホスホン酸、オクタデシルホスホン酸、エイコシルホスホン酸、ドコシルホスホン酸、テトラコシルホスホン酸。

【0052】(2) 下記一般式(2)で示される α -一位炭素に水酸基を有する有機酸

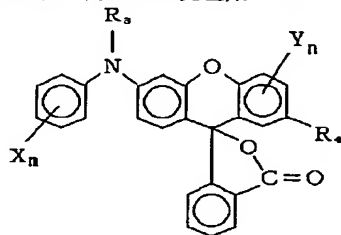
(2)

ーメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7, 8-ベンズフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-{N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ}-6-ジエチルアミノフルオラン、2-{3, 6-ビス(ジエチルアミノ)-6-(o-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム}、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリクロロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、3-N-メチル-N-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N, N-ジベンジルアミノ)フルオラン、ベンゾロイコメチレンブルー、6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリノーススピロピラン、6'-ブromo-2'-メトキシ-ベンゾインドリノーススピロピラン、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロロフェニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-

17

(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル) フタリド、
 3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メトキシフェニル) フタリド、3-モルホリノ-7-(N-プロピルトリフルオロメチルアニリン) フルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(N-ベンジルトリフルオロメチルアニリン) フルオラン、3-ピロリジノ-7-(ジ-p-クロルフェニル) メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(α-フェニルエチルアミノ) フルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-(α-フェニルエチルアミノ) フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-メトキシカルボニルフェニルアミノ) フルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α-フェニルエチルアミノ) フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ピペリジノフルオラン、2-クロル-3-(N-メトキシトルイジノ)-7-(p-n-ブチルアニリン) フルオラン、3-(N-メチル-N-イソプロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3, 6-ビス(ジメチルアミノ) フルオレンスピロ(9, 3')-6'-ジメチルアミノフタリド、3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5, 6-ベンゾ-7-α-ナフチルアミノ-4'-ブプロモフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-(2-エトキシプロピル) アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4', 5'-ベンゾフルオラン、3-N-メチル-N-イソブチル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-イソアミル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2', 4'-ジメチルアニリノ) フルオラン等。

【0054】本発明で用いられる特に好ましい発色剤 *



(3)

(但し、R₃は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基、R₄は水素原子又は置換されていてもよいアミノ基、Xは水素原子、炭素数1~4のアルキル基又はフェニルアミノ基、mは1又は2の整数、Yは炭素数1~4のアルキル基又は炭素数1~2のアルコキシ基、nは1又は2の整数を表わす。)

18

*は、置換基としてハロゲンを含むものである。このようなものとしては、例えば、以下のものが挙げられる。3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロルフタリド、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-6-ブプロモフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ブプロモフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-クロルフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ピロリジノ-6-クロル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-(m-トリフロロメチルフェニル) アミノフルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロル-7-(o-クロルフェニル) アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-(2', 3'-ジクロルフェニル) アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-クロル-7-エトキシエチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルフェニル) アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-ブプロモフェニル) アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルフェニル) アミノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-フルオロフェニル) アミノフルオラン、6'-ブプロモ-3'-メトキシベンゾインドリノピリロスピラン、3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-クロルフェニル) フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフェニル) フタリド、2-{3, 6-ビス(ジエチルアミノ)}-9-(o-クロルフェニル) アミノキサンチル安息香酸ラクタム等。

【0055】本発明で用いる時に好ましい発色剤は、次の一般式(3)で示される化合物である。

【化1】

【0056】この一般式(3)で示される化合物の具体例を示すと、例えば、以下のものが例示される。3-(N-メチル-N-フェニルアミノ)-7-アミノフルオラン、3-(N-エチル-N-フェニルアミノ)-7-アミノフルオラン、3-(N-プロピル-N-フェニルアミノ)-7-アミノフルオラン、3-{N-

メチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-{N-プロピル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(p-エチルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(p-エチルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-{N-プロピル-N-(p-エチルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(2',4'-ジメチルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(2',4'-ジメチルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-{N-プロピル-N-(2',4'-ジメチルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(p-クロルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(p-クロルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-{N-プロピル-N-(p-クロルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-(N-メチル-N-フェニルアミノ)-7-メチルアミノフルオラン、3-(N-エチル-N-フェニルアミノ)-7-メチルアミノフルオラン、3-(N-プロピル-N-フェニルアミノ)-7-メチルアミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-エチルアミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-ベンジルアミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(2',4'-ジメチルフェニル)アミノ}-7-メチルアミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(2',4'-ジメチルフェニル)アミノ}-7-エチルアミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(2',4'-ジメチルフェニル)アミノ}-7-ベンジルアミノフルオラン、3-(N-メチル-N-フェニルアミノ)-7-ジメチルアミノフルオラン、3-(N-エチル-N-フェニルアミノ)-7-ジメチルアミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-ジエチルアミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-ジエチルアミノフルオラン、3-(N-メチル-N-フェニルアミノ)-7-ジプロピルアミノフルオラン、3-(N-エチル-N-フェニルアミノ)-7-ジプロピルアミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-ジ(p-メチルベンジル)アミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-アセチルアミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-ベンゾイルアミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-(o-メトキシベンゾイル)アミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-6-tert-ブチル-7-(p-メチルフェニル)アミノフルオラン、3-(N-エチル-N-フェニルアミノ)-6-メチル-7-(N-エチル-N-(p-メチルフェニル)アミノフルオラン、3-{N-プロピル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-6-メチル-7-{N-メチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-フルオラン、3-{N-エチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-5-メチル-7-ベンジルアミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-5-クロロ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-5-メトキシ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-6-メチルフルオラン、3-{N-エチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-5-メトキシフルオラン等。

【0057】顕色剤は単独もしくは二種以上混合して適用される。また、発色剤についても同様に単独もしくは二種以上混合して適用することができる。熱発色性組成物は、支持体上に可逆感熱層として形成させて可逆的感熱記録媒体として用いることができる。この場合、可逆感熱層は、従来公知の方法に従い、発色剤及び顕色剤をバインダーと共に水、又は有機溶剤により均一に分散もしくは溶解して、これを基体上に塗布することによって得られる。

【0058】バインダーとしては慣用の種々のバインダーを適宜用いることができ、例えばポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メトキシセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、酢酸セルロース、ゼラチン、カゼイン、澱粉、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、マレイン酸共重合体、アクリル酸共重合体、ポリスチレン、ポリ塩化ビニール、ポリ酢酸ビニール、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、塩化ビニール-酢酸ビニール共重合体、スチレン共重合体、ポリエステル、ポリウレタン等がある。

【0059】本発明では必要に応じて塗布特性或いは記録特性の向上を目的に、通常の感熱記録紙に用いられている種々の添加剤、例えば分散剤、界面活性剤、填料、

21

発色画像安定剤、酸化防止剤、光安定化剤、滑剤等を加えることも出来る。さらに、保護層や中間層が必要により設けられてよいことは既述のとおりである。

【0060】本発明の可逆性感熱記録媒体においては、それが長尺のものであっても、エンドレス状のものであっても、更にはカード状のものであってもかまわない。*

カーボンブラック	20部
塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体 (UCC社製: VAGH)	4部
コロネートL (10%トルエン溶液)	4部
メチルエチルケトン	36部
トルエン	36部

よりなる液をワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥して約1.0μm厚の発熱層を形成した。

【0063】次に、これを50℃環境下に24時間放置し、発熱層を硬化させた後、マスクを用い、Snを約1※

塩化ビニル-酢酸ビニル-リン酸エステル共重合体 (電気化学工業社製: デンカビニル#1000P)	10部
メチルエチルケトン	45部
トルエン	45部

よりなる溶液をワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥して約1.0μmの接着層を形成した。

★

ベヘン酸 (日本油脂社製: NAA-22S)	5部
エイコサン2酸 (岡村製油社製: SL-20-99)	5部
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 (鐘淵化学工業社製: カネカM2018)	40部
THF	200部
トルエン	20部

よりなる溶液をワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥して約10μm厚の可逆性感熱層を設けた。

☆30

ウレタンアクリレート系紫外線硬化性樹脂の75% 酢酸ブチル溶液 (大日本インキ化学社製: ユニディックC7-157)	10部
イソプロピルアルコール	10部

よりなる溶液をワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥後80w/cmの紫外線ランプで紫外線を照射し、硬化させ約3μm厚さの保護層を設けて熱可逆記録媒体を作成した。

【0067】この熱可逆記録媒体を用い、レーザー記録装置での画像記録を行なった。図7に示したレーザー記録装置の概略構成を示す。記録装置は、半導体レーザー(Laser Diode)を光源とし、レーザー光照射光学系を備えた光ヘッド部、ドラムの回転によって主走査を行う記録部及び記録光ヘッドをマイクロステージによって移動させる副走査部の3つの要素から構成され、画像記録信号に基づく半導体レーザーの動作、ドラムの回転及びマイクロステージの移動はマイクロコンピュータによって制御されて

ウレタンアクリレート系紫外線硬化性樹脂の75% 酢酸ブチル溶液 (大日本インキ化学社製: ユニディックC7-164)	10部
--	-----

22

*【0061】

【実施例】次に、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。ここでの部はすべて重量基準である。

【0062】実施例1

約100μm厚の透明なポリエステルフィルム (東レ社製: ルミラーT-60) 上に

※0μm間隔で一辺約90μmの正方形に約2000Å厚で真空蒸着することにより記録画素単位に分割された熱拡散層を形成した。

【0064】さらにその上に、

★【0065】さらにその上に、

☆【0066】さらにその上に、

いる。光源には、最大連続発振出力100mWの単一基本モード半導体レーザー (三洋電機社製 SDL7032: 発振波長830nm) を用いた。この装置での光スポット径は約3μm程度である。

【0068】レーザー出力を40mWとし、周期150μsecで120μmのパルスを支持体側より印加し、図3(a)の下部のように画素あたり4ヶ所レーザーを照射したところほぼ画素の位置と対応した部位が濃い白濁変化をおこした。

【0069】実施例2

約100μm厚の白色のポリエステルフィルム (東レ社製: ルミラーE-20) 上に

MEK

よりなる溶液をワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥後80 W/cmの紫外線ランプで硬化させ約2 μmの接着層を設けた。その上にA1を実施例1と同様のマスクを用い真空蒸着し一辺約90 μmの正方形の熱拡散層を設けた。さらにその上に、マスクを用い熱拡散層とほぼ同じ位置にフタロシアニン色素を真空蒸着した。さらにその上に、実施例1と同様にした可逆感熱層及び保護層を積層し可逆性感熱記録媒体を作成した。この可逆性感熱記録媒体を用い、保護層側からレーザー光を照射する以外は実施例1と同様に画像形成を行ったところ、ほぼ画素の位置と対応した部位が濃い白濁変化をおこした。

【0070】実施例3

約50 μm厚の透明なポリエステルフィルム上にゲルマニウムを実施例1と同様にマスクを用い一辺約90 μmの正方形の画素からなる発熱兼熱拡散素を形成した。さらにその上に実施例1と同様にして接着層、可逆感熱層、保護層を形成し、可逆性感熱記録媒体を作成した。この可逆性感熱記録媒体を用い、実施例1と同様に画像形成を行ったところ、ほぼ画素の位置と対応した部位が濃い白濁変化をおこした。

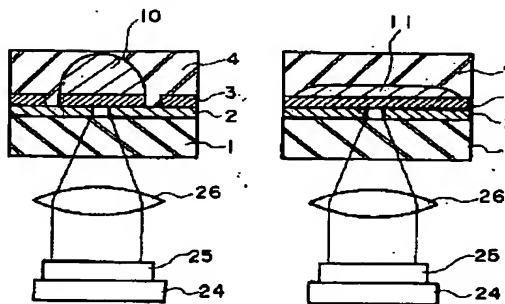
【0071】

【発明の効果】本発明の可逆性感熱記録媒体は画素単位で発熱層又は／及び熱拡散層、若しくは発熱兼熱拡散層を形成しているため、これを用いた記録方法によれば高コントラスト、高感度、鮮明な画像が形成でき、高精細な装置制御が不必要となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)は本発明の可逆性感熱記録媒体の五例の概略図である。

【図2】



10 加熱変色部
11 レーザ光
24 レーザ光源

25 レーザ光
26 対物レンズ

10部

【図2】本発明の可逆性感熱記録媒体の一つに記録を行った際の様子を、比較のためのものと対比させて表わした図である。

【図3】(a)は本発明の可逆性感熱記録媒体の一つに記録を行った際の様子を表わした図、(b)及び(c)は比較のための図である。

【図4】(a) (b) (c) 及び (d) は本発明の可逆性感熱記録媒体の他の四例の概略図である。

10 【図5】本発明の可逆性感熱記録媒体における可逆感熱層の特性を説明するための図である。

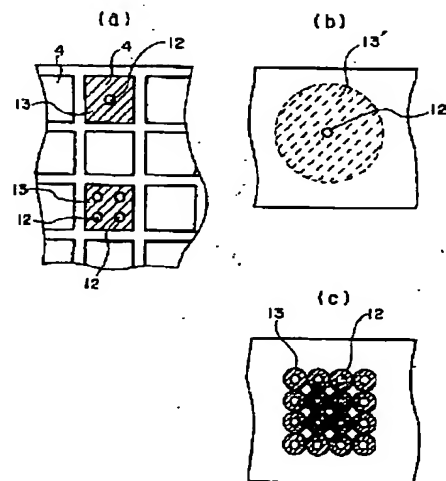
【図6】本発明の他の可逆性感熱記録媒体における可逆感熱層の特性を説明するための図である。

【図7】レーザー記録装置の一例の概略を表した図である。

【符号の説明】

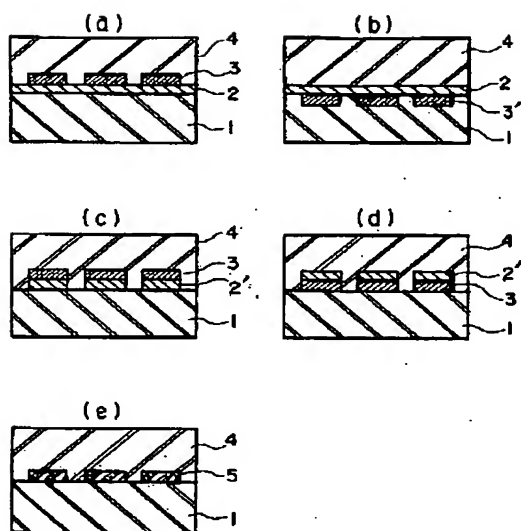
- 1 支持体
- 2、2 発熱層
- 3 熱拡散層
- 4 可逆感熱層
- 5 発熱兼熱拡散層
- 6、6'、6'' 接着層
- 7 断熱層
- 8 保護層
- 10、11 加熱変色部
- 12 レーザ照射スポット
- 13、13' 加熱部分
- 24 レーザ光源
- 25 レーザ光
- 30 26 対物レンズ

【図3】



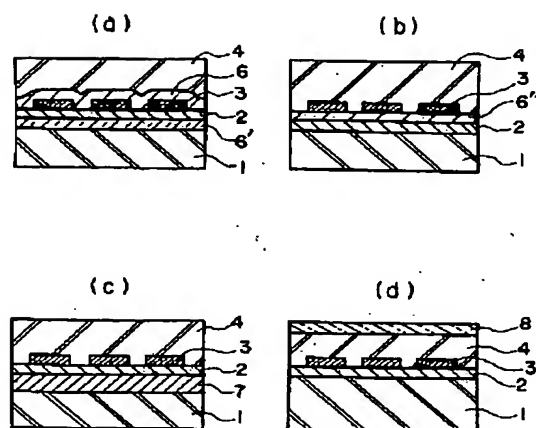
12. レーザ照射スポット
13, 13' 加熱部分

【図1】



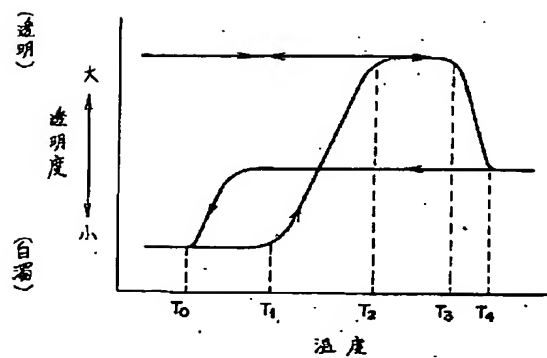
1 支持体
2, 2' 隔热層
3 熱伝散層
4 可逆性熱層
5 突然熱伝散層

【図4】

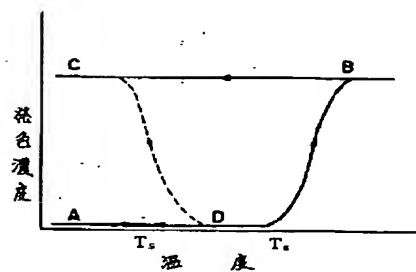


7 断熱層
8 保護層

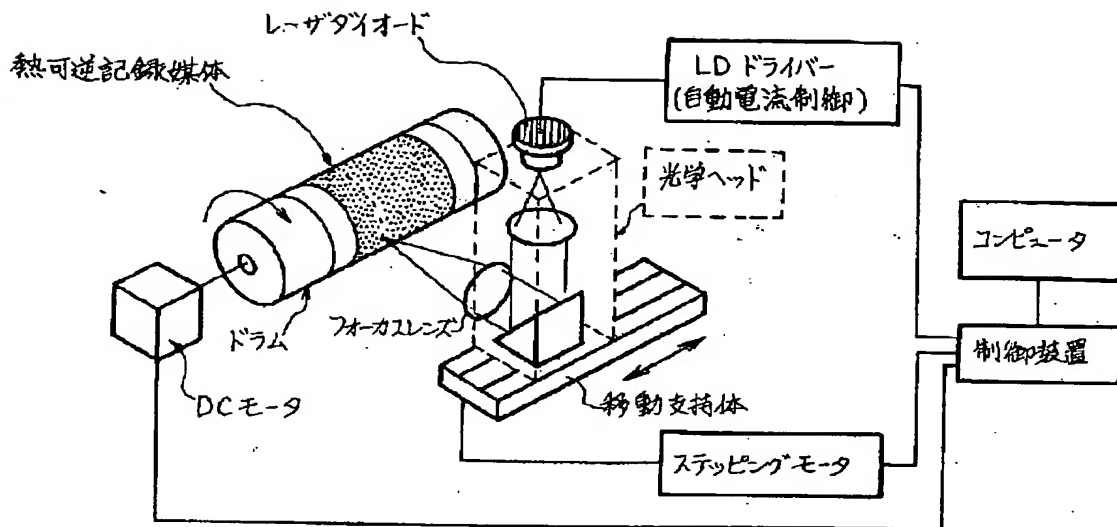
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72) 発明者 北村 孝司
千葉県市川市原木2-18-36

(56) 参考文献 特開 昭63-253393 (JP, A)
特開 平5-181423 (JP, A)
特開 平4-76831 (JP, A)
特開 平5-124360 (JP, A)
特開 昭61-42675 (JP, A)
特開 平4-29883 (JP, A)
特開 平5-278332 (JP, A)
特開 平5-169800 (JP, A)

(58) 調査した分野 (Int. Cl.⁷, DB名)
B41M 5/26 - 5/36